

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 5 月 2 7 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 5 6 9 6 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 5 6 9 6 8

出 願 人

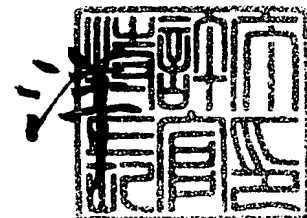
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】

付訂願

【整理番号】

5518126-01

【提出日】

平成16年 5月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C30B 28/06

H01L 31/0368

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】

水谷 匡希

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】

西田 彰志

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】

中川 克己

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡辺 敬介

【電話番号】

03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】

100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】

山口 芳広

【電話番号】

03-3501-2138

【連絡先】

担当

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

004938

【納付金額】

16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

0101029

【請求項 1】

シリコンを含む溶液に多結晶シリコン基板を浸漬し、溶液の温度を降温させることにより基板上にシリコン膜を成長させる方法において、基板が溶液に浸漬している間の該溶液の降温速度を時間とともに小さくすることを特徴とするシリコン膜の成長方法。

【請求項 2】

多結晶シリコン基板を溶液に浸漬する前にエッチング処理する工程を含み、該エッチング処理によって基板表面の算術平均粗さを $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項 1 記載のシリコン膜の成長方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の成長方法によって得られたシリコン膜に p n 接合を形成する工程を有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の名称】 シリコン膜の製造方法および太陽電池の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は液相成長法によって得られるシリコン膜を利用した太陽電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池を広く普及させる為には安価な太陽電池の提供が必要であり、現在、コストの低減を実現する為、様々な技術の検討が進められている。その一つとして、比較的不純物の多い低コストの多結晶シリコン基板上に液相エピタキシャル（LPE）成長法で高品質なシリコン膜を成長し、該シリコン膜に太陽電池を形成する技術が特許文献1に記載されている。この技術により太陽電池の基板コストを低減することが期待されている。また、太陽電池の光電変換効率を向上させることがコスト低減には重要であり、特に電流においては、基板に凹凸形状を設けて光閉じ込め効果により電流を増大させることが期待されている。

【0003】

従来のLPE成長法では、成長種を含む溶液に基板を浸漬後、溶液を一定速度で降温（以降、「リニア降温」と呼ぶ）して該基板上に成長種を成長させることが一般的に行われている（たとえば特許文献2、3および4を参照）。

【0004】

前記、特許文献2および3に代表される従来のリニア降温LPE成長法においては、基板として単結晶基板を用いているため、LPE成長法に特有なたかだか $1\mu\text{m}$ 程度の微少なうねりを除いては一般的に平坦な成長膜が得られる。従来のリニア降温LPE成長法を多結晶シリコン基板上のシリコン膜成長に適用した場合、基板表面がCMP研磨などの方法で非常に平坦化されていれば成長膜も比較的平坦なものが得られることが本発明者らの実験により分かっている。しかしながら、低コストの太陽電池を指向する場合に基板表面の研磨処理は基板コストを著しく増大させるので好ましくない。

【0005】

そこで低コストの太陽電池を指向する場合には、多結晶シリコンインゴットからワイアソーなどで切り出した基板を混酸でエッチングするだけで平坦化することが実用的な方法である。しかしながら、混酸でエッチング処理した多結晶シリコン基板上に前記リニア降温LPE成長法でシリコン膜を成長させると、以下の問題が生じることが本発明者らの実験で分かった。

【0006】

すなわち成長時間が短いと比較的膜荒れの程度は小さいが、太陽電池を形成したときに電流が多く取れないという問題が生じる。一方成長時間を長くすると厚い膜が得られるが、同時に膜荒れの程度も大きくなり、太陽電池を形成したときにシャントが発生しやすく、曲線因子（FF）が低下するという問題が生じる。

【0007】

膜荒れの発生する原因は明らかではないが、リニア降温では膜の成長速度が時間とともに漸増し、成長速度がある限度を超えると膜荒れが顕著になると本発明者は考えている。ただしこの膜荒れの現象は、基板が平坦であればほとんど発生しないがある程度荒れた基板上にある成長速度より速い速度で成長させるとエピタキシャル成長のステップバンチングが巨視的に顕在化してしまうと考えている。またこの現象は溶液の量が多く成長材料の供給が比較的多い場合に顕著に表れるようである。すなわち同じLPE成長法でもスライドポート法やティッピング法で溶液量の少ない場合はこのような現象は起こりにくい。一方、溶液量が比較的大きいティッピング法では一度に大量の基板上にLPE成長を行うことができるが、膜荒れが起こりやすく、最適な形成方法の開発が望まれていた。

【0008】

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上述したような大量の処理が可能なディッピング法によるLPE成長を実施する系の場合に発生する膜荒れという固有の問題を解決し、安価且つ高性能な太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成すべく本発明では、シリコンを含む溶液に多結晶シリコン基板を浸漬し、溶液の温度を降温させることにより基板上にシリコン膜を成長させる方法において、基板が溶液に浸漬している間の該溶液の降温速度を時間とともに小さくすることを特徴とする。

また、前記多結晶シリコン基板を溶液に浸漬する前にエッチング処理する工程を含み、該エッチング処理によって基板表面の算術平均粗さを $0.07\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする。

さらに、太陽電池の製造方法において、前記本発明のシリコン膜の成長方法によって得られたシリコン膜にpn接合を形成する工程を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、荒れの程度を抑制しつつ厚い膜を得ることができるシリコン膜の製造方法を提供し、もって低コストで且つ大電流と高いFFを両立した多結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のシリコン膜の成長方法は、基板を溶液に浸漬した後溶液の温度を降温させる際、降温速度を時間とともに小さくすることを特徴とする。降温曲線の一例を図1に示す。図1(a)は降温速度を段階的に小さくさせる例、図1(b)は降温速度を漸減させる例である。図示しないが階段状に小さくする方法でも良い。このような降温曲線とすることにより、ある程度荒れた基板上であっても、膜荒れを抑制しつつシリコン膜を成長しつづけることができる。

【0013】

本発明者らの実験および数値シミュレーションによれば降温速度は溶液の過飽和度あるいは成長速度の変化と密接な関連があるという知見を得ており、本発明の方法によれば過飽和度あるいは成長速度が大きくなり過ぎないように制御することができる。その結果膜の荒れを抑制できると考えている。なお、基板を溶液に浸漬するときの溶液温度は適宜に設定してよい。一般的には溶液がシリコンの飽和濃度になっている温度とすることができる。場合によっては溶液が過飽和になっている温度、あるいは溶液が飽和に達していない温度で基板を浸漬しても良い。

【0014】

基板として多結晶シリコンインゴットからワイアソーなどで切り出した多結晶シリコン基板を用いる。切り出された基板はフッ酸、硝酸、酢酸、リン酸などの混酸でエッチングすることにより切断時の表面の損傷を取り除き、本発明のシリコン膜の成長方法において好適な程度に平坦化される。混酸で多結晶シリコン基板をエッチングするとその表面はそれぞれの結晶粒の結晶方位を反映して微細な凹レンズ形状、凹三角形形状、あるいは凹六角形状で覆われる。

【0015】

平均粗さが $1\mu\text{m}$ より大きい場合、荒れを抑制しつつLPE成長することは困難である。一方、基板の粗さは小さいほど成長膜は荒れにくい、混酸によるエッチングの方法では算術平均粗さを $0.07\mu\text{m}$ より小さくすることは事実上困難である。さらに機械的あるいは化学機械的な方法で研磨することにより基板表面の算術平均粗さを $0.05\mu\text{m}$ 程度まで向上させることはできるが、著しいコスト上昇をもたらすため、高品質の多結晶基板に直接形成した太陽電池に対してのコスト的な優位性を失うことになる。したがって現実的に安価なプロセスでLPE成長に適した基板を用意しようとする、該基板の算術平均粗さは前記範囲であることが望ましいことになる。

【0016】

成長膜の表面形状は溶液の量にも左右される。すなわち溶液の量が比較的多い系では前述の膜荒れの問題が起こりやすい。一方基板表面積に対して溶液の量を少なくすれば膜荒れは発生しにくくなるが、厚膜を得ることは困難となる。ディッピング法によるLPE装置では1パッチで複数枚の基板に成長させることができるので、スライドポート法やディッピング法に比べると生産性ではるかに長じている。ディッピング法で対向する基板の間隔をおおむね 2mm よりも狭くし、かつ溶液の対流を抑制すると膜荒れの問題は起こりにくい。しかしながら、優れた特性を得るのに十分な厚膜を得るには長大な時間が必要で生産性に劣る。したがって実用的には基板間隔 5mm 以上で配置することが生産性の観点からは好ましい。この場合に発生する膜荒れの問題を本発明により解決することができる。(なお例示した基板間隔は基板保持の方法によっても変動しうる)

【0017】

図2はシリコン膜を形成するLPE成長装置の一例である。成長炉21は坩堝22を内部に備え、その周りをヒータ23で取り囲まれている。坩堝22はスズ、ガリウム、インジウム、銅、アルミニウム、ビスマス、金、鉛などの金属にシリコン原料を溶解した溶液24を保持している。溶液24はガリウム、リン、ボロン、アルミニウムなどのドーパントを含んでいても良い。成長炉21の上にはゲートバルブ25を隔てて基板投入室26が連結されている。基板投入室26は左右に可動で、かつ内部に脱着可能な基板保持具27を備えている。基板保持具27は複数の基板28を保持することができる。

【0018】

LPE成長は以下のように実施される。ゲートバルブ25は閉じた状態で成長炉21は水素雰囲気中で溶液の飽和温度に維持されている。基板投入室26は成長炉21から分離した位置で、基板28が基板保持具27に配置された後基板投入室26は成長炉21に合体し、内部雰囲気が水素に置換される。続いてゲートバルブ25が開いて基板保持具27が下降し、基板28が水素雰囲気中で所定時間加熱される。次に成長炉21の温度を所定の温度まで冷却する。炉温度が所定の温度に達したら基板保持具27をさらに下降して基板28を溶液24に浸漬する。

【0019】

つづいて図1に示すような所定の降温速度で溶液24の温度を降下すると、基板28上にシリコン膜がエピタキシャル成長する。所望の成長膜が得られたら基板保持具27を上昇してゲートバルブ25を閉じ、基板投入室26を大気に置換して成長炉21から分離して基板28を取り出す。

【0020】

図3は本発明のシリコン膜を利用した太陽電池の模式的な断面図である。基板30の上に p^- シリコン膜31が前述の方法で形成されている。シリコン膜31の表面には n^+ 層31a、反射防止膜32、及び集電電極33が形成されている。基板30の裏面には裏面電極34が形成されている。 n^+ 層31aはシリコン膜31の表面に拡散やイオン打ち込みなどの方法を用いて形成できる。反射防止膜32はスパッタ、蒸着などの方法を用いて形成できる。集電電極33及び裏面電極34はスパッタ、蒸着、印刷などの方法を用いて形成できる。太陽電池の別の形態として、多結晶シリコン基板の上に非晶質膜とのヘテロジャンクションを有していてもよい。たとえば p^- シリコン膜31の上に非晶質 i 層および

外阻層は層を積層した構成としてもよい。外阻層はたとえはシリコン膜によつて形成することができる。

【実施例】

【0021】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0022】

【実施例】

（基板前処理）

基板として47mm角、厚さ0.6mmの金属級多結晶シリコン基板を用いる。この基板を流水で5分間洗浄した後、硫酸3：過酸化水素水1の混合液に10分浸漬する。流水で5分洗浄した後、硝酸600：酢酸136：フッ酸64の混合液に6分30秒浸漬して基板表面をエッチング処理する。このエッチング処理後の基板表面の算術平均粗さは0.18 μ mから0.43 μ mの間であった。最後に流水で5分洗浄した後、乾燥窒素を吹き付けて基板を乾燥して基板前処理を終了する。

【0023】

（シリコン膜の形成）

図2に示す液相成長装置を用いて、前記金属級多結晶シリコン基板の上にシリコン膜をエピタキシャル成長する。溶液24は11kgのインジウムにシリコン原料を930℃で飽和溶解したもので、これに基板28を浸漬する。基板は2枚が組になって対向して10mm間隔で配置される。基板ではさまれた空間は、下方は基板保持具で閉じられているが、その他の3方は開放されていて、溶液は自由に出入りできる。溶液温度をはじめの30分は毎分0.25℃、次の30分は毎分0.20℃、次の30分は毎分0.15℃、最後の30分は毎分0.10℃の降温速度で溶液温度を降温する。その結果、平均28 μ mの厚さのシリコン膜が得られる。このシリコン膜の最厚部と細薄部の差は5 μ mだった。

【0024】

（太陽電池の作成）

次に図3に示す太陽電池を作成する。シリコン基板30の上にp⁻シリコン膜31が前述のごとくLPE成長法で形成されている。シリコン膜31の表面にn型拡散剤を200nmの厚さに塗布後860℃で焼成して、n⁺層31aを形成する。次に反射防止膜32として窒化シリコン膜をCVD法で形成したのち、電極が形成される部分の窒化シリコン膜を除去しておく。基板30の裏面にアルミペーストを塗布・焼成して裏面電極34を形成する。次にマスクパターンを併用して蒸着にて銀を1.4 μ mの厚さに堆積して集電電極33を形成し、太陽電池を得る。

【0025】

【比較例1】

シリコン膜の形成に従来のリニア降温を適用し、毎分0.25℃の降温速度で120分成長させた以外は、前記実施例と同様にしてシリコン膜を形成し太陽電池を作成した。

【0026】

その結果、比較例1では平均44 μ mのシリコン膜が得られるが、最厚部と細薄部の差は18 μ mあった。また、実施例で作成した太陽電池と比べると電流は10%向上するが、FFは40%悪化し、その結果効率は実施例のものよりも劣っていた。

【0027】

【比較例2】

シリコン膜の形成に従来のリニア降温を適用し、毎分0.25℃の降温速度で成長時間を短くした以外は、前記実施例と同様にしてシリコン膜を形成し太陽電池を作成した。

【0028】

その結果、比較例2では平均28 μ mのシリコン膜が得られるが、最厚部と細薄部の差は10 μ mあった。また、実施例で作成した太陽電池と比べると電流は同等だが、FFは20%悪化し、その結果効率は実施例のものよりも劣っていた。

【比較例 3】

シリコン膜の形成に従来のリニア降温を適用し、毎分 0.10℃の降温速度で 120 分成長させた以外は、前記実施例と同様にしてシリコン膜を形成し太陽電池を作成した。

【 0 0 3 0 】

その結果、比較例 3 では最厚部と細薄部の差が 4 μm のシリコン膜が得られたが、平均厚さは 8 μm しかなかった。また、実施例で作成した太陽電池と比べると FF は同等だが、電流は 23% 悪化し、その結果効率は実施例のものよりも劣っていた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】本発明のシリコン膜の成長方法における溶液降温曲線の例を示す図である。

【図 2】本発明のシリコン膜の成長装置の一例を示す模式図である。

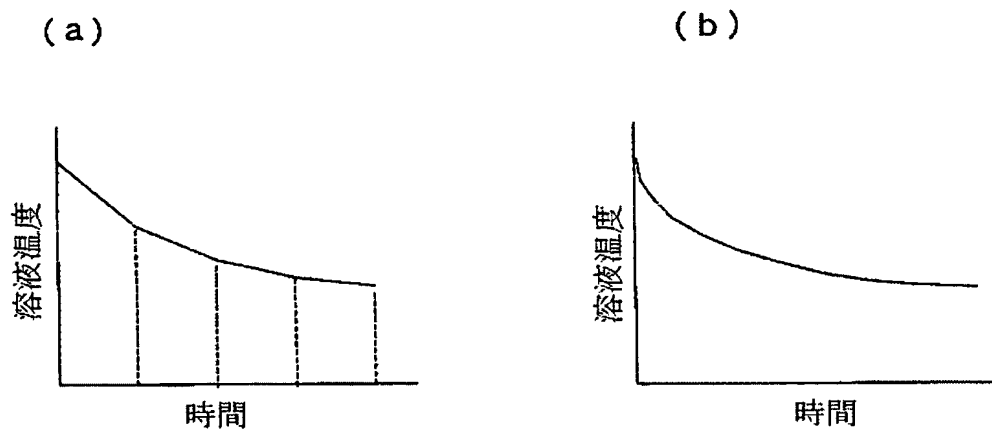
【図 3】本発明の太陽電池の一例を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

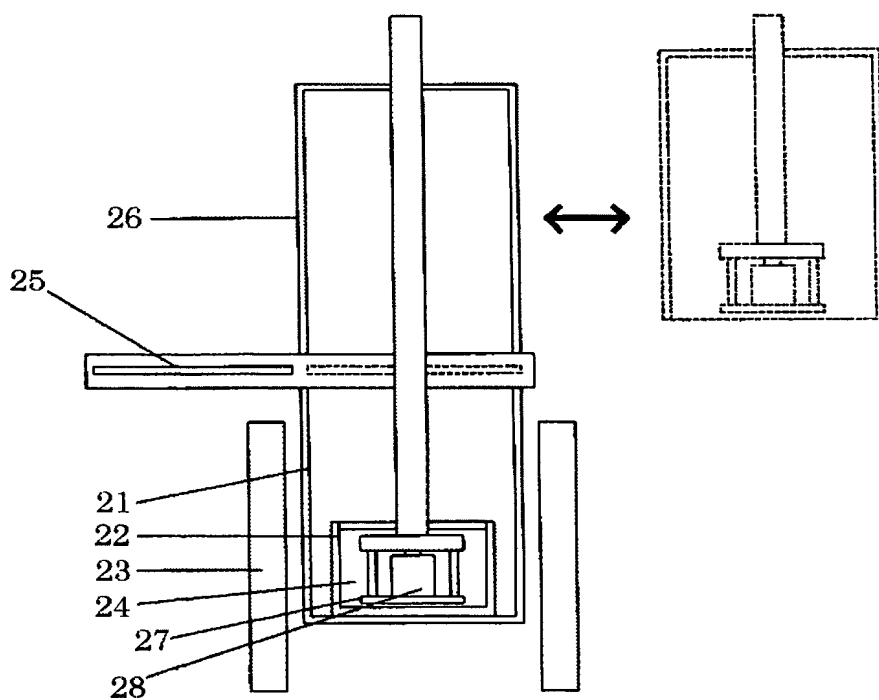
【 0 0 3 2 】

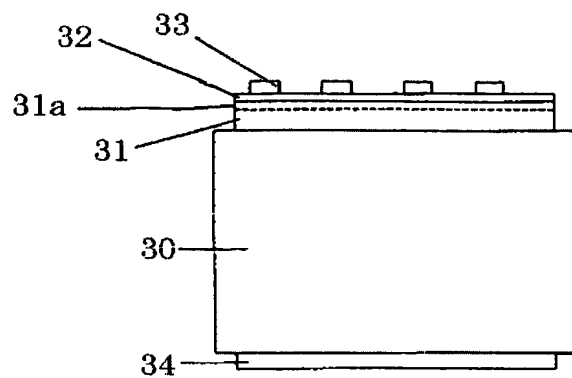
- 21 成長炉
- 22 坩堝
- 23 ヒータ
- 24 溶液
- 25 ゲートバルブ
- 26 基板投入室
- 27 基板保持具
- 28 基板
- 30 基板
- 31 シリコン膜
- 32 反射防止膜
- 33 集電電極
- 34 裏面電極

【図 1】



【図 2】





【要約】

【課題】 荒れの程度を抑制しつつ厚い膜を得ることができるシリコン膜の製造方法を提供し、もって低コストで且つ大電流と高いFFを両立した多結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 シリコンを含む溶液24に多結晶シリコン基板28を浸漬し、基板が溶液に浸漬している間の該溶液の降温速度を時間とともに小さくしてシリコン膜を基板28上に成長させ、このシリコン膜にpn接合を形成して太陽電池を製造する。

【選択図】 図2

0 0 0 0 0 1 0 0 7

19900830

新規登録

5 9 5 0 1 7 8 5 0

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キャノン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009305

International filing date: 17 May 2005 (17.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-156968
Filing date: 27 May 2004 (27.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse